

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-232404

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月12日

C 08 F 10/00
4/64

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 エチレンまたは α -オレフィンの重合方法

⑯ 特 願 昭61-72463

⑰ 出 願 昭61(1986)4月1日

⑱ 発 明 者 佐々木 建世 高石市綾園2-2-23

⑲ 発 明 者 伊 藤 昭 高石市加茂3-7-1

⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

エチレンまたは α -オレフィンの重合方法

2. 特許請求の範囲

エチレンまたは α -オレフィンの重合または共重合するプロセスに於いて

(A) (a) 三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物

(b) 有機アルミニウム化合物

を主成分とする非担体型触媒

(B) (a) 遷移金属成分をマグネシウム化合物に担持

した担体型触媒系

(b) 有機アルミニウム化合物

を主成分とする担体型触媒系

の(A) から(B)、または(B) から(A) に触媒系を変更する際に重合工程以前の主要部分を(A) および/ または(B) 触媒系の失活剤で処理することを特徴とするエチレンまたは α -オレフィンの重合または共重合方法。

3. 発明の詳細な説明

本願発明はエチレンまたは α -オレフィンの

(共) 重合に関し、更に詳細には一つのプラントで性質の異なる2つ以上の触媒系を用いてエチレンまたは α -オレフィンの(共) 重合する方法に関する。

エチレンまたは α -オレフィンの(共) 重合には三塩化チタンと有機アルミニウム化合物を用いる触媒系が従来から使用されてきたが、最近マグネシウム化合物に遷移金属化合物を担持した固体成分と有機アルミニウム化合物より成る高活性な担体型触媒が実用化されている。

重合面から考えると高活性な担体型触媒の使用が好ましいが、生成ポリマーの性質が微妙に異なることであり、従来から用いられている三塩化チタン型触媒で重合したポリマーを生産する必要もある。

触媒系の異なる重合を2つのプラントで製造する場合は問題はないが、生産設備を効率良く運転するには一つのプラントで製造する必要があるが性質の異なった2つの触媒が混合すると性質の異なったポリマーが生成して好ましくない。

前述の2つの触媒系では生成するポリマーの分子量が異なり、分子量調節剤として用いる水素濃度が同じ場合三塩化チタン系触媒では高分子量、担体型触媒系では低分子量ポリマーが生成して触媒の混入は大巾に分子量の異なるポリマーが混入してポリマーの品質を悪くする。特に三塩化チタン触媒系から担体型触媒系に変える場合には水素濃度を低くして重合する必要があるのできわめて微量の三塩化チタンが混入しても超高分子量ポリマーが生成するのでフィルムにした場合にフィッシュアイが発生するので大きな問題になる。

連続重合プロセスで触媒の混入を防止するために重合工程以前の触媒供給槽、触媒貯槽などを不活性溶媒で洗浄する方法について検討したが、バルブその他細かい部分に付着した触媒の除去が不完全なため洗浄操作を繰り返してもフィッシュアイは消えなかった。

本発明者は上記問題点を回避するために検討した結果

(A) (a) 三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物

(b) 有機アルミニウム化合物

を主成分とする非担体型触媒系

(B) (a) 遷移金属成分をマグネシウム化合物に担持した担体型触媒

(b) 有機アルミニウム化合物

を主成分とする担体型触媒系

の(A) から(B)、または(B) から(A) に触媒系を変更する際に重合工程以前の主要部分を(A) および/ または(B) 触媒系の失活剤で処理することで解決することを見出し本願発明に到達した。

本願発明の方法で用いられる三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物はポリオレフィン重合に用いられている公知のものが用いられ、例えば四塩化チタンを水素、金属アルミニウム、有機アルミニウム化合物等で還元して得られる三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物さらにこれらを粉砕または電子供与体などを添加粉砕したもの、またはこれらを電子供与体で処理し、必要により四塩化チタンのような電子受容体で処理する方法などで製造した三塩化チタンまたは三塩化チタン組成物

3

が挙げられる。

本発明の方法で用いられる有機アルミニウム化合物としては遷移金属化合物と組み合わせてポリオレフィンの触媒成分として用いられる公知の有機アルミニウム化合物が用いられ、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-iso-ブチルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ-n-プロピルモノクロライド、ジ-iso-ブチルモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジエチルアルミニウムモノフロライド、ジエチルアルミニウムモノアイオダイド、イソプレニルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどが挙げられる。

担体型触媒系(B) の(a) 成分である遷移金属成分をマグネシウム化合物に担持した担体触媒としては公知の担体触媒が用いられ、代表的製造方法の例としては塩化マグネシウムを三塩化チタン、

4

四塩化チタンなどと共粉砕する方法、塩化マグネシウムを安息香酸エチル、フタル酸イソブチルなどの公知な電子供与体で処理したのち、さらに四塩化チタンで処理する方法、塩化マグネシウムをアルコール類などに溶解させたのち、四塩化チタンで処理する方法、マグネシウムアルコキシド、脂肪酸のマグネシウム塩を四塩化チタンで処理する方法などがあげられる。

触媒系(B) の(b) 成分として用いられる有機アルミニウム化合物については前述の有機アルミニウム化合物が用いられる。

また触媒系(A) 及び(B) に於いて生成ポリマーの結晶性を向上させる目的などで公知の種々の添加剤、特にO.N.P.Siなどの電子供与性化合物を添加して重合することもできる。添加剤の代表的例としては安息香酸エチル、P-トルイル酸メチル、P-アニス酸メチル、フェニルトリメトキシシラン、などがあげられる。

本願発明の方法で用いられる失活剤としては、いわゆるチーグラナーナック触媒の触媒分解剤また

5

—32—

6

は触媒の活性を実質的に無くす失活剤なら特に限定は無く公知の失活剤が用いられ、特に好ましくは触媒系(A)及び(B)の(a)成分を不活性溶媒に可溶化し、しかも失活剤が不活性溶媒に可溶であることである。

しかし、触媒が重合系に入って重合触媒として活性を示さなければ良いので上記好ましい条件が必須な条件ではない。

本願発明で用いる失活剤の代表的例としてはアルコール類、有機酸類、金属アルコレート、有機酸金属塩、錯化剤、ケトン類、酸無水物、アルキレンオキシド、アミン類などがあげられ、具体的にはメタノール、エタノール、2-エチルヘキサノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレンオキサイドなどがあげられる。

ポリオレフィンの重合プロセスは種々あるが本願発明では重合系に入る触媒系(A)または(B)中の(a)成分が混合していないか混合していてもどちらか一方の活性が実質的に無くする必要があり、

重合工程以前の主要部分を失活剤で処理する必要がある。

一般的な重合プロセスの例としては(A)又は(B)の(a)触媒成分の貯槽から直接、または不活性溶媒で希釈されて、または(b)成分と混合されて、さらに必要により少量のモノマーで予備処理されて重合器に供給されるので本願発明の失活剤による処理を触媒の混合の起こる主要部分について行う必要がある。

本願発明の方法で行われる失活剤による処理は前述の触媒混合の起こる場所に失活剤を加えても良いが一般的にはまず不活性溶媒で洗浄して切り換え前の残存触媒量を減少させる事が好ましい。但し入念に洗浄しても触媒混入は避けられないので簡単な洗浄の方が好ましい。次に不活性溶媒の存在または不存在下で失活剤が添加される。失活剤の使用量はその種類、処理条件によって異なるが残存している触媒成分に対して0.1モル以上、好ましくは1モル以上である。

次に好ましくはかくはんを行なって残存触媒と

7

失活剤を接触させる。残存触媒を可溶化するためには加熱することが有効である場合が多い。

続いて失活剤(または不活性溶媒含有)を排出し、必要によって不活性溶媒で洗浄することによって(必要により失活剤を無害化するために洗浄時に有機アルミニウム化合物を添加して洗浄しても良い)次に切り換える触媒を装入することができる。

以上の処理によって品質の良好なポリマーを与える触媒系を準備することができる。本願発明の方法で失活剤による処理を行っている間に、重合工程は失活剤による触媒の失活を実施してのち溶媒またはモノマーで置換し失活剤を減少させて触媒切換後重合できるように準備しておくことが好ましい。

本願発明の方法を用いることのできるのはエチレン、 α -オレフィンの重合及び共重合で、重合プロセスとしては溶液法、懸濁法、塊状重合、気相重合など公知のすべて方法に適用することができる。

8

実施例 1

本実施例では以下に示す(A)及び(B)の触媒系を用いた。

(A)(a)AA型三塩化チタンに塩化アルミニウム及びジフェニルエーテルを添加剤砕しヘプタンで洗浄した変性三塩化チタン

(b)ジエチルアルミニウムモノクロライド

(B)(a)塩化マグネシウムとフタル酸イソブチルより成る組成物を四塩化チタンと共に加熱しヘプタンで洗浄した担体触媒

(b)トリエチルアルミニウム

さらに立体規則性改良剤として

(c)フェニルトリメトキシシラン

を用いた。

かくはん機、パフルの付いた200ℓ槽を2つ接続し、(Ⅰ)を触媒貯槽として触媒(a)成分を50g/ℓ濃度で貯蔵し(Ⅱ)を触媒供給槽として(Ⅰ)より触媒計量器を通じて(Ⅱ)に装入し5g/ℓの濃度に希釈することによって重合系に触媒に供給するようになる触媒ラインが組み立てられてい

る。

(Ⅰ)には(A)(a)成分である変性三塩化チタンのヘプタンスラリーを、(Ⅱ)には(A)(a)及び(b)成分としてジエチルアルミニウムモノクロライドをAl/Ti モル比3で装入し重合系に触媒の供給を続けた。(Ⅰ)及び(Ⅱ)槽の触媒のレベルが20%に達した時に触媒系の供給を止め触媒の切換操作を行った。

すなわち(Ⅰ)及び(Ⅱ)槽にヘプタン 160ℓを加えてかくはんし触媒スラリーを排出して洗浄した。次にジエチレングリコールイソプロピルエーテル300g、ヘプタン 200ℓを加えて70℃で1時間加熱かくはんし、(Ⅱ)の内容物を排出したのち(Ⅰ)も(Ⅱ)へのラインを洗浄するため(Ⅰ)より(Ⅱ)に移液したのち内容物を排出した。続いてヘプタンのみで同様の操作を2回くり返した。

以上のように整備した槽(Ⅰ)及び(Ⅱ)に(B)(a)触媒成分を装入した。

(B)(a)触媒成分を槽(Ⅱ)よりサンプリングし

トリエチルアルミニウム、フェニルトリメトキシシランを触媒成分として70℃で気相部の水素を2 Vol%にしてヘプタン中で重合し(7)(135℃テトラリン)1.63、1197.3%ポリマーを得た。

得られたポリマーに安定剤を配合し20mm押出機で230℃の温度で製膜してフィルムを作ったところフィッシュアイの少ない良好なフィルムが得られた。

実施例2

実施例1の方法に於いてジエチレングリコールイソプロピルエーテルに代えて2-エチルヘキサノール300gを用いた以外は全く同様の実験を繰り返した。

この場合もフィッシュアイの少ない良好なフィルムが得られた。

比較例1

実施例1の方法に於いてジエチレングリコールイソプロピルエーテルの添加を省略してヘプタンだけの洗浄を10回繰り返し、実施例1と同様に槽(Ⅰ)及び(Ⅱ)に(B)(a)成分を装入し、槽(Ⅱ)より触媒成分(B)(a)をサンプリングしこれを

用いて実施例1と同様に重合しフィルムを作ったがフィルムにはフィッシュアイが多数存在し商品価値のあるフィルムは得られなかった。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

Patent [19]

[11] **Patent Number:** 09095509

[45] **Date of Patent:** Apr. 08, 1997

[54] METHOD FOR CHANGING CATALYST IN STEADY VAPOR PHASE POLYMERIZATION OF OLEFIN

[21] Appl. No.: 07276713 JP07276713 JP

[22] Filed: Sep. 30, 1995

[51] **Int. Cl.⁶** C08F00464 ; C08F00234; C08F01000

[57] ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which the influence, such as gel formation, of a residual catalyst can be eliminated quickly, when the catalyst change from a transition metal catalyst having a property of forming a high-molecular-weight polyolefin to a transition metal catalyst having a property of forming a low-molecular-weight polyolefin in the vapor-phase polymerization during a steady operation is performed.

SOLUTION: This method for changing catalysts in the steady vapor phase polymerization of an olefin comprises the steps of: polymerizing an olefin in a vapor phase in the presence of a transition metal catalyst (1) having a property of forming a high-molecular-weight polyolefin, deactivating the catalyst (1) remaining in the reaction system, packing polyolefin particules, as polymer seeds, having a property of being not polymerized by the catalyst (1) into the reaction system and starting the polymerization again after a transition metal catalyst (2) having a property of forming a low-molecular polyolefin is supplied.

* * * * *